

Japanese Publication No. JP-B2-S59-17240

Date of Publication: April 20, 1984

Application No.: S55-72599

Date of Application in Japan: May 30, 1980

Publication(Kokaki) No.: S56-169891

Date of Publication(Kokaki): December 26, 1981

Inventors: Minoru YOTSUYA, Isao TANAKA, and Tetsuo KOSHIZUKA

Applicant: MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.

Claim:

1. A method of producing a bleached mechanical pulp from wood chips comprising refining the wood chips in the presence of an organic chelating agent and a sulfite, and then bleaching the unbleached pulp with a peroxide.

⑫ 特 許 公 報 (B 2) 昭59-17240

⑤ Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和59年(1984) 4月20日

D 21 C 9/16
3/22

7921-4L
7921-4L

発明の数 1

(全4頁)

1

2

⑭ 機械パルプの過酸化物漂白法

⑮ 特 願 昭55-72599

⑯ 出 願 昭55(1980) 5月30日

⑰ 公 開 昭56-169891

⑱ 昭56(1981)12月26日

⑲ 発 明 者 四ツ谷 実

東京都葛飾区新宿 6-1-1 三

菱瓦斯化学株式会社本社研究所内

⑲ 発 明 者 田中 功

東京都葛飾区新宿 6-1-1 三

菱瓦斯化学株式会社本社研究所内

⑲ 発 明 者 腰塚 哲夫

東京都葛飾区新宿 6-1-1 三

菱瓦斯化学株式会社本社研究所内

⑳ 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内 2丁目 5番

2号

㉑ 参考文献

特 公 昭47-16841 (JP, B1)

特 公 昭53-44563 (JP, B2)

㉒ 特許請求の範囲

1 木材チップから晒機械パルプを製造する方法において解繊を有機キレート剤と亜硫酸塩の存在下にて行ない、次いで該未晒パルプを過酸化物漂白する事を特徴とする機械パルプの過酸化物漂白法。

発明の詳細な説明

本発明は木材チップから晒 RGP (リフアイナーグラウンドパルプ)、晒 TMP (サーモメカニカルパルプ) 等の晒機械パルプを製造する方法に関する。更に詳しくは木材チップのリフアイニングを有機キレート剤と亜硫酸塩の存在下で行なう事により、パルプ及び系内白水中の重金属を効率良く除去し、次いで過酸化物漂白し、結果として高白度の晒機械パルプを製造する方法に関する。

RGP・TMP・GP (グラウンドウッドパルプ) 等の機械パルプの漂白には過酸化物やハイドロサルファイトが一般に使用されている。過酸化物、特に過酸化水素漂白の特長は、パルプの収率減がない。所謂ゆるリグニン保存漂白である事、ハイドロサルファイトでは不可能な高白度に至る漂白可能な事である。反面、過酸化水素は重金属やある種の微生物の存在下では不安定であり、分解し易い欠点を有する。そのためパルプの過酸化水素漂白には安定剤、例えば珪酸ソーダ、縮合リン酸塩、有機キレート剤を併用するのが一般的である。又、パルプの過酸化水素漂白に先立つてパルプを鉍酸又はキレート剤で前処理する事によって重金属を溶解除去する方法が知られている。キレート剤前処理にはトリポリリン酸ソーダ等の縮合リン酸塩、DTPA (ジエチレントリアミン 5 酢酸)、EDTA (エチレンジアミン 4 酢酸)、NTA (ニトリロ 3 酢酸) 等のアミノポリカルボン酸又はそのアルカリ金属塩等が使用される。キレート剤前処理におけるキレート剤の添加は Rolf Anderson et al が提唱しているようにパルプクリーナーとパルプ漂白タワー前の脱水シツクナーの間で通常行なわれる (1979 International Pulp Bleaching Conference-講演予稿集 P 269)。しかしパルプクリーナー後のパルプ濃度は 1% 以下と低く、その時点でキレート剤を添加するのでは、キレート剤の対水濃度が非常に低くなり、効率的な金属の封鎖は不可能である。従つて精選クリーナー後に脱水シツクナーをもう一台設置して、3~5% 程度のパルプ濃度迄脱水した後でキレート剤処理する方法も行なわれているが、新たに高価なシツクナー設備を要するという欠点があつた。以上のようにキレート剤前処理は理論上有用な方法である事は認められつつも、これらの欠点からほとんど実用化されていないのが実状である。

本発明者等は、過酸化物漂白におけるキレート

剤前処理の実状に鑑み、キレート剤前処理方法を鋭意研究した結果、本発明を完成するに至った。即ち木材チップのリフアイニングを亜硫酸塩と有機キレート剤の存在下で行なえば、パルプ中の重金属封鎖効率が高まる上に系内白水中の遊離重金属量も減少し、その上、亜硫酸塩のみの添加に較べ、パルプ未晒白度も高まる事実を見出した。

本発明は木材チップから晒機械パルプを製造する方法において解繊を有機キレート剤と亜硫酸塩の存在下に行ない、次いで該未晒パルプを過酸化5 物漂白することを特徴とする機械パルプの過酸化物漂白法である。有機キレート剤としては DTPA、EDTA、NTA、HEDTA(ヒドロキシエチレンジアミン4酢酸)等のアミノポリカルボン酸又はそのアルカリ金属塩、EDTMP(エチレンジアミンテ10 トラキスメチレンホスホニツクアシッド)、DTPMP(ジエチレントリアミンペンタキスメチレンホスホニツクアシッド)等のアミノアルキリン酸又はそれらのアルカリ金属塩、エチレンジアミン、トリエタノールアミン等のアミン、ソル20 ビトール、CMC等の糖類；酒石酸、シウ酸ソーダ等のポリカルボン酸又はそれらのアルカリ金属塩；等々、およびこれら有機キレート剤の混合物が使用可能である。有機キレート剤の添加量はパルプ及び白水中の重金属含有量によつて左右され25 るが、通常は絶乾チップに対し0.001~1.0重量%、好ましくは0.05~0.5重量%である。亜硫酸塩は NaHSO_3 、 Na_2SO_3 、 $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ 又はそれらの混合物等が使用可能30 であり、添加量は、絶乾チップに対し、通常0.01~5重量%、好ましくは0.5~3.0重量%である。この程度の亜硫酸塩量であれば、残存亜硫酸塩の還元作用が後段の過酸化水素漂白に悪影響を及ぼす事はない。リフアイニング時のPHは未晒パルプの白度及び物性上、通常4~9、好ましくは535 ~8であり、PH調整のため鉍酸又はアルカリを併用する事もできる。

木材チップのリフアイニングは通常、リフアイナー1~3段で行なわれ、リフアイニングパルプ濃度は15~40%、リフアイニング温度は8040 ~130℃であるが、本発明法におけるリフアイニングパルプ濃度、リフアイニング温度もこれらの通常条件で行なわれる。有機キレート剤、亜硫酸塩の添加は1次リフアイナーの前、1~3次リ

フアイナーで同時に又は別々の箇所にて添加する。

上記のチップリフアイニング法によつてリフアイニングして得た未晒パルプは、精選処理、シツクナーによる脱水の後、漂白タワーにて、過酸化5 物漂白される。本発明法にいう過酸化物とは過酸化水素、 Na_2O_2 、過炭酸ソーダ、過ホウ酸ソーダ、有機過酸、オゾンを含むが、一般的には過酸化水素が使用され、添加量は通常対絶乾パルプ0.2~8.0重量%である。又漂白助剤としてNaOH10 等のアルカリを0.2~4.0%、 H_2O_2 安定剤として珪酸ソーダ1~8%を適宜添加する。過酸化水素漂白のパルプ濃度は通常5~20%、好ましくは8~15%、漂白温度は通常40~90℃、好ましくは50~70℃、漂白時間は通常30分~4時間である。

本発明はリフアイニング時に亜硫酸塩と有機キレート剤を併用するものであり、キレート剤の重金属封鎖、不活性化効率が高められる。また本発明法におけるキレート剤添加はパルプ濃度の高いリフアイナーで行なわれるため、用水中キレート剤濃度が高く、かつ温度も高いため、パルプ中の重金属封鎖能が高められる。その上、従来法のようにキレート剤を低パルプ濃度で単に添加する方法に較べ、リフアイナーが高効率のミキサーの役目25 を果し、パルプとキレート剤の混合、接触効率が高い。又、従来法よりも初期のプロセスでキレート剤を添加するためキレート剤と重金属の錯体形成反応時間が長く、かつ系内白水全体の重金属を封鎖、不活性化できる。そしてこのようにキレート剤の重金属封鎖能が高められる事によつて発生する利益は大なるものがある。その1つはチップリフアイニング及び精選処理中のパルプ色戻りに悪影響を及ぼす重金属が不活性化されるため、未晒パルプの白度が亜硫酸塩のみを添加した場合35 に較べ1~2ポイント上昇する事である。また、従来のキレート剤前処理法に較べ、過酸化物漂白における過酸化物の安定性が高められるため更に高白度の晒機械パルプが得られる事である。更に従来のキレート剤前処理に必要であつた新たな前処理設備を要しない利点もある。

次に本発明を実施例によつて説明するが、本発明は以下の実施例によつて何ら制限されるものではない。実施例において白度はJIS P8123(ハンター白色度)に従つて測定した。

実施例 1

エゾ・トドマツチップ絶乾100gを水に一夜浸漬後脱水した。実験用リファイナー(Defibrator-D型)を100℃に予熱後、これにチップを添加した。薬液注入器から絶乾チップに対して0.2重量%のDTPA・5Na、1.0重量%の Na_2SO_3 及びパルプ濃度が2.0%になる量の沸騰水道水をリファイナーに添加した。リファイナーを100℃に保持しつつ、1分間リファイニングした。1次リファイニング終了後パルプを取り出し、パルプ濃度が1.0%になる量のRGP循環白水(RGP工場の系内白水を80℃に予熱したもの)を添加した。このパルプスラリーを予め予熱しておいたφ12インチSW型ディスクリファイナーに、クリアランス0.2mmで2回通し2次リファイニングした。2次後パルプを前記のRGP白水(50℃)でパルプ濃度1%に希釈し50℃で1時間放置後、パルプ濃度1.3%に脱水した。得られた未晒RGPをAとし、ろ液を白水Aとする。白水AのPHは5.6であつた。

次に前記と同様にしてエゾ・トドマツチップ絶乾100gを1次リファイニングした後、2次リファイニングした。この2次後パルプを白水A(50℃)でパルプ濃度1%に希釈し、50℃で1時間放置後、パルプ濃度1.3%まで脱水した。得られた未晒RGPをBとし、ろ液を白水Bとする。白水BのPHは5.7であつた。以下同様にチップを更に3回処理して、即ち、白水を全4回リサイクルして未晒RGP C・D・Eを得た。

次に未晒RGP、A～Eを H_2O_2 漂白した。未晒RGP、A～Eの絶乾20gをポリエチ袋に入れ、対絶乾パルプ3.0重量%の H_2O_2 、5.0重量%の3号珪酸ソーダ、1.8重量%のNaOH及びパルプ濃度1.0%になる量の水道を添加し60℃

で3時間漂白した。未晒RGP、A～E、晒RGP A～E、各々の白度を表1に示す。本発明法により白水循環4回においても未晒白度はむしろ向上し、 H_2O_2 漂白後の晒白度も比較例に較べ3～4ポイント高い晒RGPが得られた。

比較例 1

実施例1と同様にエゾ・トドマツチップ絶乾100gを1次、2次リファイニングし、2次後パルプを得た。但しこの場合、DTPA・5Naは添加しなかつた。2次後パルプを工場RGP白水(50℃)でパルプ濃度1%に希釈し、50℃で1時間放置後、パルプ濃度3%に脱水した。このパルプスラリーに、絶乾パルプに対し、0.2重量%のDTPA・5Naを添加し、50℃で30分放置後、パルプ濃度1.3%に脱水した。得られた未晒パルプをF、パルプ濃度3%迄及びパルプ濃度1.3%迄脱水時のろ液を合わせた白水を白水Fとする。白水FのPHは5.5であつた。次に前記と全く同様にして、チップにDTPA・5Naを添加せず1次リファイニング、続いて2次リファイニングした。この2次後パルプを白水F(50℃)でパルプ濃度1%に希釈し、50℃で1時間放置後、パルプ濃度3%に脱水した。このパルプスラリーに、対絶乾パルプ0.2重量%のDTPA・5Naを添加し、50℃で30分放置後、パルプ濃度1.3%に脱水した。得られた未晒パルプをG、白水を白水Gとする。白水GのPHは5.6であつた。以下同様にしてチップを更に3回処理して、即ち全4回白水循環して未晒RGP H・I・Jを得た。次に未晒RGP F～Jの絶乾20gをポリエチ袋に入れ、対絶乾パルプに対し、実施例1と同量の H_2O_2 、3号珪酸ソーダ、NaOHを添加し、同一条件で漂白した。未晒RGP F～J、晒RGP F～J、各々の白度を表1に示す。

表 1

| 白水循環 (回) | 実 施 例 1 | | | 比 較 例 1 | | |
|-------------|---------|--------------|-------------|---------|--------------|-------------|
| | 未晒RGP | 未晒RGP 白 度 | 晒RGP 白 度 | 未晒RGP | 未晒RGP 白 度 | 晒RGP 白 度 |
| 0 | A | 55.1 | 68.2 | F | 54.2 | 66.0 |
| 1 | B | 55.0 | 68.4 | G | 54.0 | 65.4 |
| 2 | C | 55.2 | 68.4 | H | 53.5 | 65.6 |
| 3 | D | 55.3 | 68.8 | I | 53.5 | 65.3 |
| 4 | E | 55.3 | 68.9 | J | 53.3 | 65.0 |

実施例 2

実施例1と同様にしてエゾ・トドマツチップ絶乾100gを1次リファイニング処理した。但しこの場合の1次リファイナー添加薬品は、絶乾チップ当り重量で、DTPA・5Na:0.1:0.2:0.5% ; Na₂SO₃:0.5:1.0:1.5%の組み合わせとした。1次リファイニング以降の処理は実施例1と同様である。チップ処理5回目、即ち、白水リサイクル4回後の結果を表2に示す。

表2に示された比較例2~4の結果と対比することにより、チップリファイニング時に併用した有機キレート剤と亜硫酸塩の、未晒白度及びH₂O₂漂白後の白度についての相乗効果が認められる。

比較例 2

実施例1と同様にしてエゾ・トドマツチップ絶乾100gを1次リファイニング処理した。但しこの場合の1次リファイナー添加薬品は、絶乾チ

ップ当り重量で、DTPA・5Na:0.6:1.2:2.0%とし、Na₂SO₃は添加しなかつた。1次リファイニング以降の処理は実施例1と同様である。チップ処理5回目の結果を表2に示す。

5 比較例 3

実施例1と同様にしてエゾ・トドマツチップ絶乾100gを1次リファイニング処理した。但しこの場合の1次リファイナー添加薬品は、絶乾チップ当り重量で、Na₂SO₃:0.6:1.2:2.0%で、DTPAは添加しなかつた。1次リファイニング以降の処理は実施例1と同様である。チップ処理5回目の結果を表2に示す。

比較例 4

実施例1と同様にして、エゾ・トドマツチップ絶乾100gを1次リファイニング処理した。但し1次リファイナーで薬品は全く添加しなかつた。1次リファイニング以降の処理は実施例1と同様で、チップ処理5回目の結果を表2に示す。

表 2 白水リサイクル4回後の漂白結果

| No | 方 法 | リファイニング添加薬品 | | 未 晒 白 度 | H ₂ O ₂ 漂白結果(2) | | | |
|----|-----------|-------------|----------------------------------------|------------|---------------------------------------|------------------------------------------|------|------------|
| | | DTPA (%) | Na ₂ SO ₃ (%) | | (1) △Br | H ₂ O ₂ 消費率 (%) | 白 度 | (1) △Br |
| ① | 対照法(比較例4) | — | — | 52.1 | 0 | 95.0 | 63.1 | 0 |
| ② | 発明法(実施例2) | 0.1 | 0.5 | 54.8 | 2.7 | 82.3 | 68.0 | 4.9 |
| ③ | 対照法(比較例2) | 0.6 | — | 52.3 | 0.2 | 82.7 | 65.4 | 2.3 |
| ④ | 対照法(比較例3) | — | 0.6 | 53.1 | 1.6 | 94.7 | 63.4 | 0.3 |
| ⑤ | 発明法(実施例2) | 0.2 | 1.0 | 55.3 | 3.2 | 78.7 | 68.9 | 5.8 |
| ⑥ | 対照法(比較例2) | 1.2 | — | 52.4 | 0.3 | 82.5 | 65.6 | 2.5 |
| ⑦ | 対照法(比較例3) | — | 1.2 | 53.7 | 1.6 | 93.4 | 63.6 | 0.5 |
| ⑧ | 発明法(実施例2) | 0.5 | 1.5 | 55.4 | 3.2 | 77.9 | 69.5 | 6.4 |
| ⑨ | 対照法(比較例2) | 2.0 | — | 52.4 | 0.3 | 82.6 | 65.5 | 2.4 |
| ⑩ | 対照法(比較例3) | — | 2.0 | 53.6 | 1.5 | 94.0 | 63.7 | 0.6 |

(1) Exp No①を基準とする白度差
NaOH 1.8%

(2) 漂白条件: H₂O₂ 3.0%、珪酸ソーダ 5.0%、